

F 中心発光の磁場変化の直接測定による 超微細相互作用信号の検出

秋 山 宜 生・田 原 茂 幸*

岡山理科大学工学部電子工学科

*岡山理科大学大学院工学研究科修士課程電子工学専攻

(1991年9月30日 受理)

1. ま え が き

固体内の電子性欠陥を光で共鳴励起した際に形成される緩和励起状態 (RES) の電子構造の決定には、電子スピン共鳴及び電子・核二重共鳴の光学的検出 (ODESR 及び ODENDOR) が通常用いられる。¹⁾ 特に ODENDOR は、前者に比べて SN 比が波長比の逆数に比例して増大する利点があり ODESR 信号が超微細 (hf) 相互作用により不均一幅を有する際に有用である。しかしこの実験方法を行うには、マイクロ波及び高周波系を含む複雑な装置が必要とされる。一方、マイクロ波及び高周波を用いずに ODENDOR を行うことができるならば、より簡単に電子構造の決定を行うことができる。このような方法を、我々は零周波数 ODENDOR (ZF-ODENDOR) と呼ぶことにする。

アルカリハライド中の F 中心への ZF-ODENDOR の試みは、初め Mezger and Jaccard²⁾ によって行われた。彼らは、KCl 中の F 中心に外部磁場 (H) を印加した際、F 中心の発光強度の回復過程 (Porret-Lüty 効果)^{3,4)} の中に見い出されるふたつの微小な窪みを、磁場変調法を用いて 500 から 2300 Oe の範囲で検出した。外部磁場を変化させて ZF-ODENDOR を測定した場合、hf 信号は ENDOR 周波数の零に相当する磁場値に出現することから、このふたつの窪みを基底状態 (GS) の IV 殻の hf 信号と同定した。彼らとは独立に、我々は $H// [100]$ において 3200 Oe まで測定した後に、⁵⁾ hf 相互作用が等方的及び異方的項からなっていることに着目し、hf 信号の角度依存性を 260 から 440 Oe の磁場範囲で確かめ、V 殻 (K) の GS の hf 信号を得ている。⁶⁾

しかし、磁場変調法による ZF-ODENDOR を行うには、共鳴線間を外部磁場が通過するのに要する時間が GS あるいは RES のスピン・格子緩和時間よりも十分長くなければならない。我々は KCl 中の F 中心について、IV 殻 (Cl) の GS の hf 信号の磁場変調周波数依存性を測定した結果、その hf 信号を得るためには 80 Hz 以下の変調周波数を用いる必要があることを得ている。⁶⁾ 従って、従来の方法では 0 から 3200 Oe の磁場範囲で 1 回の測定を行うには 4 時間程度必要となり、結晶の角度依存性を液体ヘリウム温度で同一条件下で詳しく調べることは困難であった。本論文の目的は、このような困難を克服する新た

な検出方法を確立し、KCl 中の F 中心の RES の電子構造を解明することにある。この方法は、Porret-Lüty 効果による発光強度の変化を磁場変調法を用いずにそのままデジタルロックイン検出し、測定後にコンピューターによる波形処理から、hf 信号を抽出する方法である。この方法を用いることにより、きわめて短時間に hf 信号の磁場に対する緻密な角度変化の測定を行うことが可能になった。さらに、得られた KCl 中の F 中心の RES における hf 信号の角度依存性から、RES の電子構造を推定した。

2. hf 信号出現のメカニズム

アルカリハライド中の孤立 F 中心の場合、GS (F_0) から光励起された電子は、フランク・コンドン状態 (F^*) から無輻射で RES (\tilde{F}^*) に緩和し、発光を伴って非緩和基底状態 (\tilde{F}_0) を経て GS に戻る光学的サイクルを形成する。⁷⁾

一方、 F 中心濃度 (N_F) が 10^{17}cm^{-3} 以上になると F 中心は、各状態においても一つの F_0 の電子とペアを形成する。結果として、 $F_0-\tilde{F}^*$ からのトンネリングによって形成された $F'-\alpha$ 状態を経て F_0-F_0 に至る新たな無輻射過程の付加した光学的サイクルを形成する。それゆえに $F_0-\tilde{F}^*$ からの発光の量子効率 は 1 より減少する (発光の concentration quenching)。^{8,9)} $F_0-\tilde{F}^*$ の電子状態は、三重項状態 ($S=1$) 及び一重項状態 ($S=0$) を形成する。電子のゼーマンエネルギーが hf エネルギーに比べて大きい場合、一重項状態 $|S=0; m_s=0\rangle$ と三重項状態 $|S=1; m_s=0\rangle$ は縮退している。一方、 $|S=0; m_s=0\rangle$ は F' 中心へ無輻射でトンネリングする。さらに、三重項状態の $|S=1; m_s=\pm 1\rangle$ は、hf 相互作用の非対角項の影響により、 $|S=0; m_s=0\rangle$ の混合を生じる。¹⁰⁾ このことは、 $|S=1; m_s=\pm 1\rangle$ の電子が $|S=0; m_s=0\rangle$ を介して F' 中心へトンネリングすることを意味する。すなわち、外部磁場の増加の際、 $|S=1; m_s=\pm 1\rangle$ 内の hf 分裂エネルギーが零となる時、その占有数の変化を生じ、 F' へトンネリングするために $|S=1; m_s=\pm 1\rangle$ からの発光強度の微小な変化が生じる。これが、hf 信号として検出されることになる。Mezger and Jaccard²⁾ は、このような発光強度の変化を定性的に説明したが、最近我々はその発光強度の変化を定式化し、実験値との比較を行った。¹¹⁾

3. 実験方法

3.1 測定装置及び実験方法

測定装置の概略図を図 1 に示す。ハロゲンランプ (135W) からの光をチョッパー (591 Hz) 及び F バンド光のみを透過するフィルター (Schott KG 5, KG 3, GG475) に通し、分割ソレノイド型磁石の一方より、液体ヘリウム中の試料 ($\text{KCl}: N_F=1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) に照射する。試料からの F 中心の発光は、磁場を掃引幅 0 ~ 3.2 kOe, 掃引時間 1.7 分あるいは 4.2 分で掃引しながらレンズで集光し、IR パスフィルター (Schott RG1000) を通した後に Ge 光検出器 (浜松フォトニクス B2538-01) で検出する。その出力電圧デジタルロ

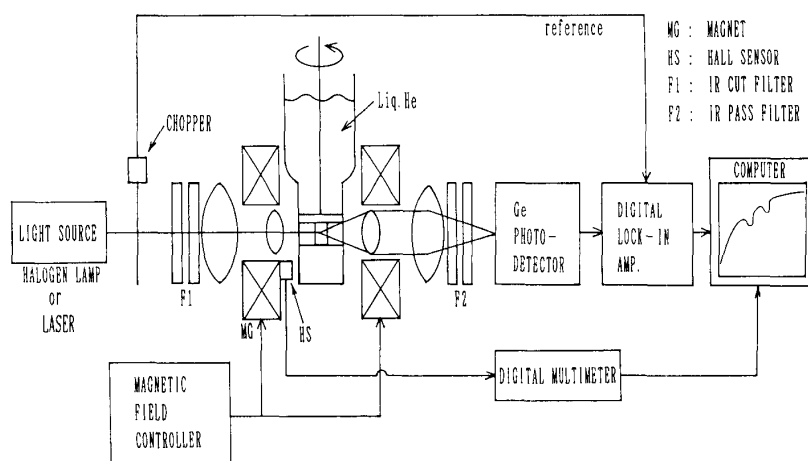


図1 ZF-ODENDOR 測定装置の概略図。

ックインアンプ (EG & G 5208) で測定し、GP-IB を介してコンピューターに発光強度のデータとして取り込む。同時に磁場強度をホールセンサー (松下 OH010) で検出し、デジタルマルチメーター (ADVANTEST TR 6861) を介してコンピューターに磁場強度のデータとして取り込む。取り込まれたこれらのデータをコンピューターでグラフ表示する。磁場掃引終了後、実験データに関する測定条件 (各測定装置の設定値など) 及び注釈文を付加し、バイナリー形式によるランダムアクセスファイルとしてフロッピーディスクに保存する。hf 信号を含む発光強度の角度 (θ) 依存性については、試料を [001] 軸の回りに (100) 面内を -4.3 から 50 度までの角度の範囲を 0.7 度毎に回転させて行った。さらに同じ角度について 4 回以上測定することによって、SN 比を上げた。

3.2 hf 信号の抽出

3.1節の方法により得られた任意の結晶角度における磁場とそれに対する発光強度との関係の一例として $H// [100]$ の測定データを図 2-a に示す。同一磁場値における発光強度の積算平均化を行うために、まず磁場の値を実数型から整数型に変換し、1 Oe 毎の発光強度値に直す。磁場値の欠落している場合には、前後の磁場値に対する発光強度値を用いて補間法により求めた。図 2-a の磁場分解能においては、磁場の値を整数化した際の波形と元の実数型の波形との差異は見られない。次に整数化された磁場値に対し、発光強度を積算することによって、発光強度の SN 比を上げた。一例として 4 回積算後のデータを図 2-b に示す。SN 比の改善は、積算回数の平方根倍で向上する。図 2-a の矢印で示す 1134 及び 1516 Oe にみられる窪み (hf 信号) は、図 2-b で信号積算による SN 比の改善により、より鮮明になっていることがわかる。

次に発光強度の積算データを用いて、発光強度の磁場依存に伴うなめらかな変化 (以下ベースラインと呼ぶ) を移動平均化を用いて求め、元の積算データから差引くことにより、発光強度の磁場変化に含まれる小さな hf 信号のみを抽出した。実際には、平滑化点数を土

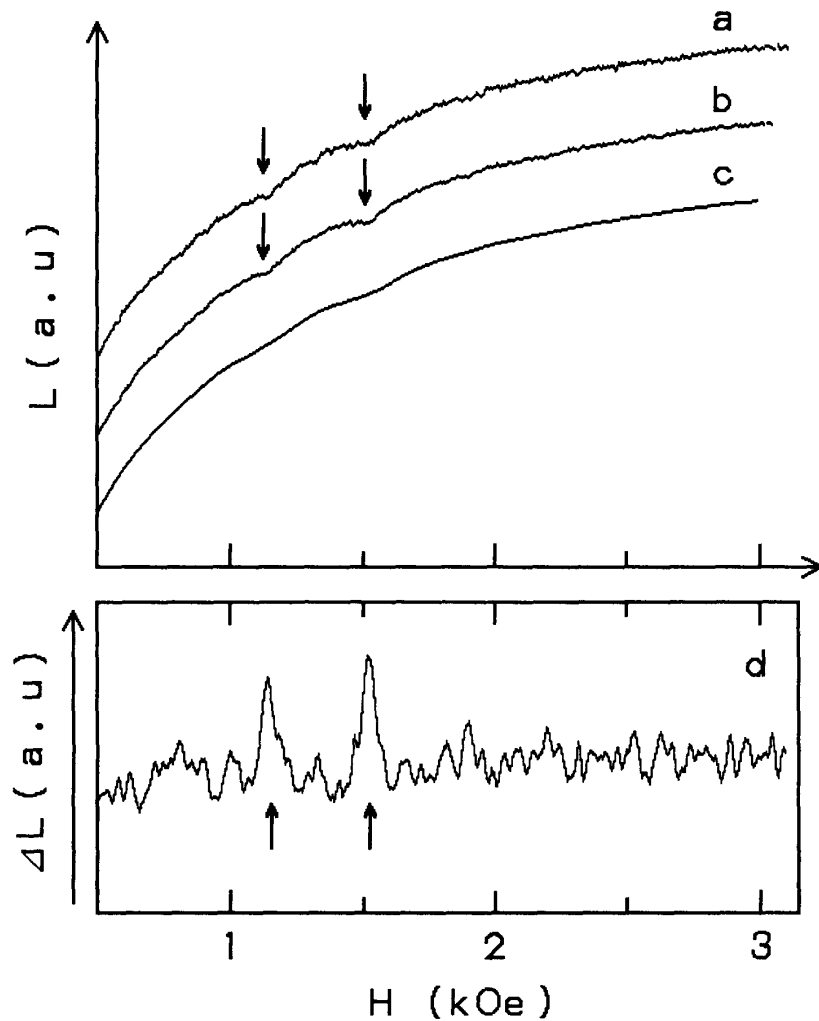


図2 F 中心の発光強度 (L) の磁場 (H) 変化及び移動平均化処理による超微細 (hf) 信号の抽出。

a: F 中心発光強度の磁場変化 (1回測定)。矢印は、比較的大きな hf 信号を示す。

b: 4回積算した場合の F 中心発光強度の磁場変化。

c: 図bに対し、平滑化点数±100個による移動平均化処理後の F 中心発光強度の磁場変化。

d: hf 信号の抽出。図bに対し、平滑化点数±10個による移動平均化処理を行ったデータと図cのデータとの差。ただし、縦方向を発光強度の減少 (ΔL) 方向で表す。

100個 (磁場間隔±100 Oe 以下に相当) として、移動平均化を行った。図2-bに対する処理後の波形を図2-cに示す。細かな信号成分が除去され、図2-bのベースラインに近いラインとなる。そこで、図2-bと図2-cとの差を取ることにより、hf信号成分の抽出を行った。この際、前もって図2-bを波形歪を生じない程度 (平滑化点数±10個以下に相当) に移動平均化を行うことにより、hf信号のSN比の向上を行った。さらに、吸収形のhf信号をグラフ化する際に、発光強度の減少方向 ΔL を縦軸の上方向として表示した。このようにして抽出された hf 信号波形を図2-dに示す。図2-aの矢印で示した hf 信号のSN比は10となり、より鮮明に抽出されていることがわかる。この際、磁場変調法のデー

タの信号が微分形であるのに対して、我々の方法では図 2-d のように hf 信号を発光強度の減少方向への吸収形として得られることが特徴である。

一方、図 2-b の任意の 4 点における磁場値に対する発光強度をサンプルポイントとしてスプライン処理することによってベースラインを求める方法をも試みた。この方法によって求められた hf 信号は、移動平均化による hf 信号抽出法と比較すると大きな差異はみられなかった。信号のピーク位置の抽出に関して言えば、むしろ移動平均化によるベースライン処理の方がよいように思われる。これは、hf 信号抽出時に信号波形が二次微分に似た形に変形されるために、ややシャープな形となり、小さな信号も強調された線型となることによる。

3.3 hf 信号の角度依存性のグラフ化

0.7度毎に測定された各角度における hf 信号を表示させる処理プログラムを作成した。この際、角度変化に伴う波形の重なりのある信号を強調表示させるため、任意の角度の信号を 2 倍しさらに任意の角度の前後 0.7 度の信号を積算することにより、角度変化に対しても hf 信号の重みつき移動平均化を行った。このような方法により得られた $H// [100]$ の hf 信号の波形を図 3 に示す。図 2-d に比べ、矢印で示す hf 信号は約 1.8 倍の SN 比、すなわち SN 比 18 を得ることができた。

さらに、図 3 で求めた hf 信号波形を自動的に吸収線の等高断面図化する処理プログラムも作成している。その結果を図 4 に示す。信号波形のピークの動きを線画処理によって追

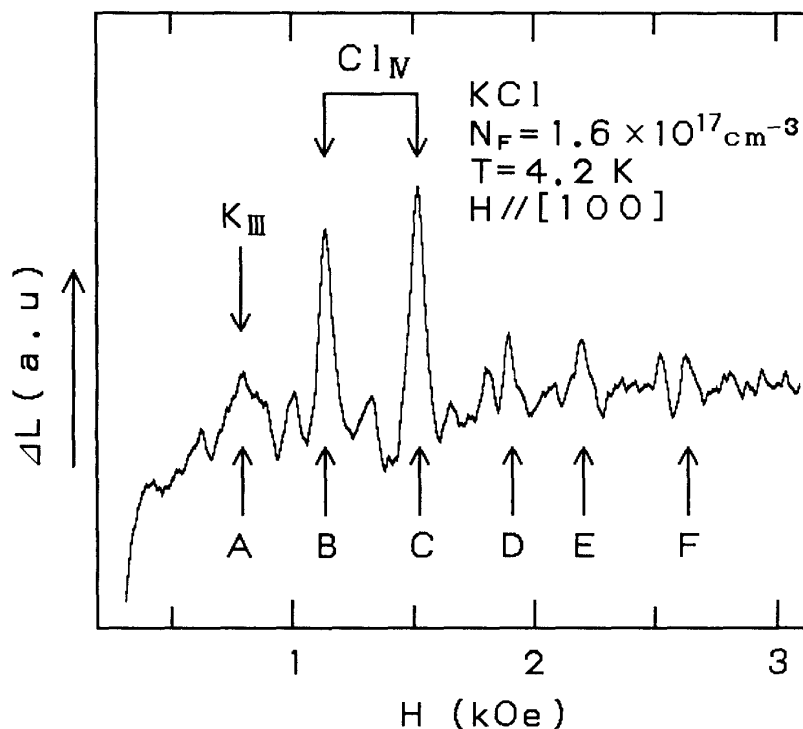


図 3 角度方向に対する重み付き移動平均化処理後の hf 信号。

尾する処理プログラムも作成している。

4. 実験結果及び議論

hf 信号の磁場に対する角度依存性及び、その解析について述べる。 $H//[100]$ における hf 信号を図 3 に示す。790 Oe に見いだされる信号 A は、GS の III 殻 (K) の hf 定数值¹²⁾ から求めた出現磁場値に一致する。同様にして、B (1134 Oe) 及び C (1516 Oe) の信号は GS の IV 殻 (Cl)¹²⁾ に一致する。これらの信号以外にも D (1898 Oe), E (2194 Oe) 及び F (2628 Oe) のような信号が見いだされる。A から E で示す hf 信号は、以前我々が行った磁場変調法による測定によっても見いだされている。⁵⁾ D, E 及び F の信号は、GS の各殻の hf 定数から予想される出現磁場では説明することができない。

3.3 節の方法により hf 信号の磁場に対する角度依存性をグラフ処理した結果を図 4 に示す。A から F の信号に角度依存性のあることが、今回の我々の実験によってはじめて見いだされた。信号 D と信号 F は 45 度においてふたつの信号の中間点 (2263 Oe) 付近で交差し

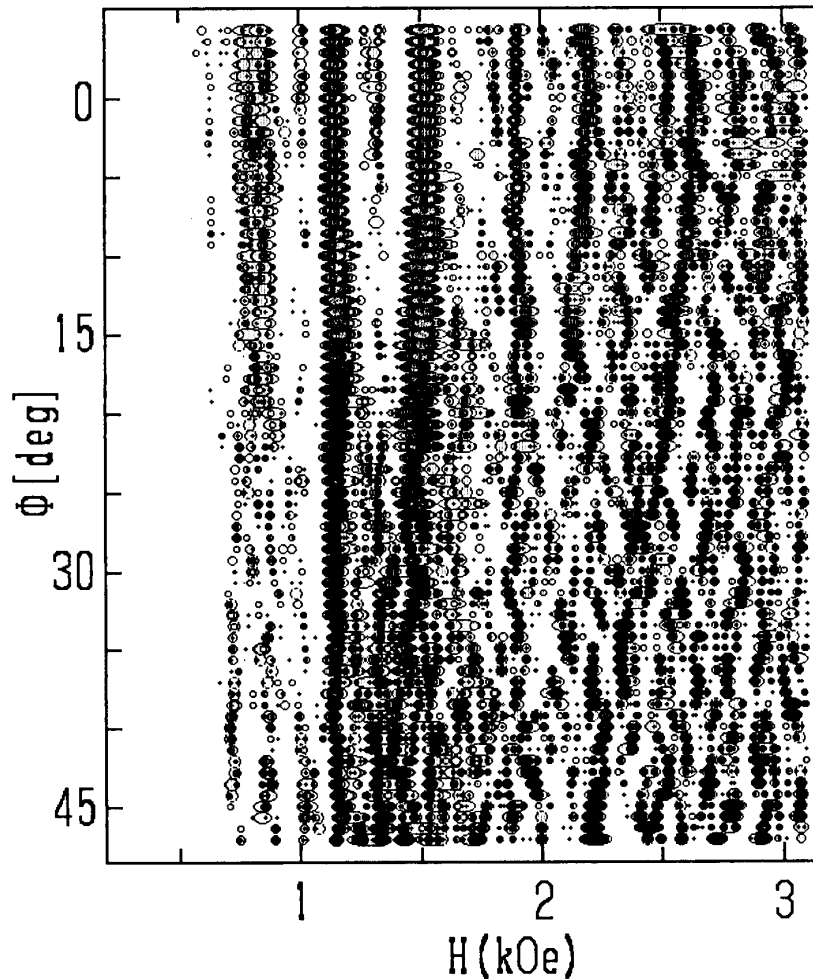


図 4 hf 信号の角度 (ϕ) 依存性。
各丸印の大きさは、hf 信号線の等高断面図である。

ている。さらに信号Dには、角度依存性が見られず一定の磁場値をとる信号も含まれている。このように信号D及びFの角度依存性は、GSのIV殻の角度依存性に類似していることから、我々はRESのIV殻の信号と考えた。さらに本研究で用いた試料は、液体ヘリウム温度に達するまで暗室中で取り扱った。この場合、結晶中のF中心はdistantペアを形成し、F中心間の交換相互作用はhf相互作用に比べて小さいとされている。¹³⁾そこで交換相互作用を無視し、IV殻のまわりの殻を用いて、他の信号のfittingを試みた。信号Cと信号Eは45度においてふたつの信号の中間点(1855 Oe)付近で交差していることから、RESのVIII殻(CI)の信号と考えた。同様な方法によりRESのIX殻(K)の信号としてfittingを試みた。このようにして求めた、GSのIII殻及びIV殻とRESのIV殻、VIII殻及びIX殻の信号の理論曲線を図5に示す。さらに図4の等高断面図に図5の理論線を重ねたものを図6に示す。fittingはほぼ良好であることが見い出される。ここでI、II、V及びVI殻に相当する信号は、我々が測定した磁場範囲では見あたらなかった。

格子パラメーター ρ の関数として我々の得たRESの等方的hf定数をプロットしたものを図7の黒丸で示す。一方、RomanovらによるKClのRESのODESRのアイソトープ効果の測定・解析から得られたRESのIおよびII殻のhf定数¹⁴⁾を白丸で示す。adjustable

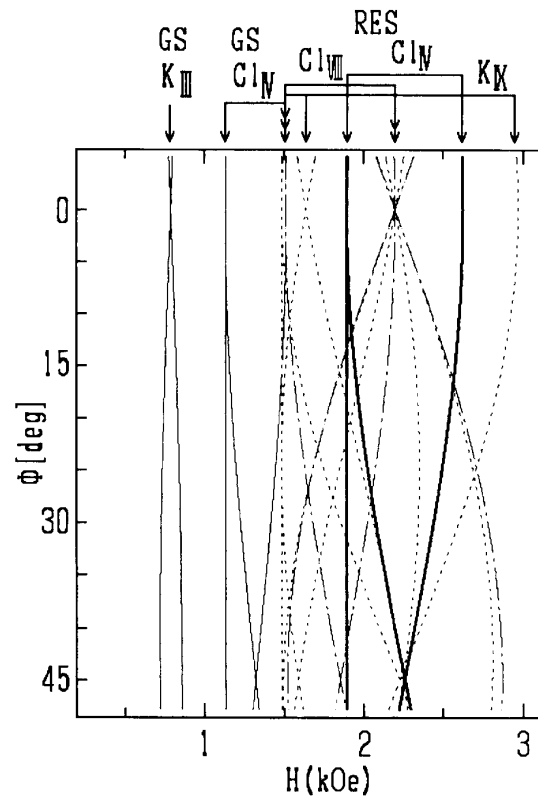


図5 hf信号の角度依存性の解析から求めた理論曲線。GSのIII殻およびIV殻を細線で、RESのIV殻を太線で、RESのVIII殻を一点鎖線で、RESのIX殻を破断線で示す。

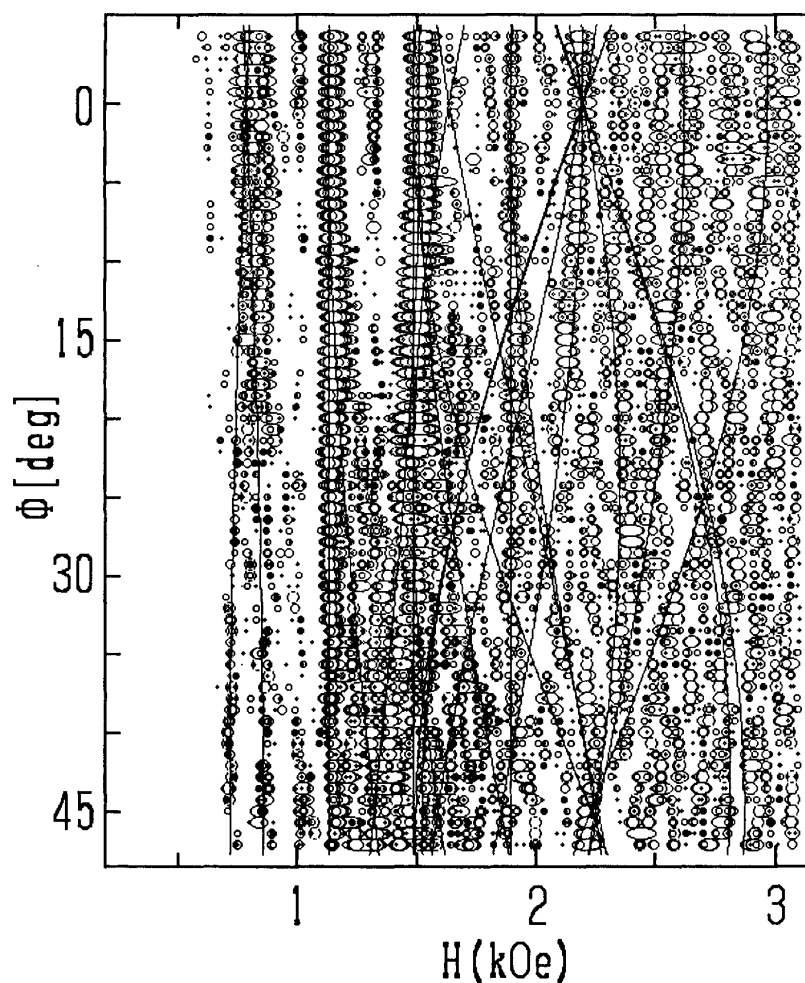


図6 hf 信号の角度依存性。
図4と図5の一致の度合を示す。

parameter $\eta=0.433$ を用いた 2 s-like 状態の波動関数を実線で、 $\eta=0.459$ を用いた 2 p-like 状態の波動関数を破線でそれぞれ示す。2 s-like 状態の波動関数と良い一致を呈していることから RES の電子構造は、2 s-like 状態であると推定される。

5. 結 言

アルカリハライド中の F 中心の hf 相互作用信号の光学的検出を、マイクロ波及び高周波を用いない非共鳴条件下において行った。磁場変調法を用いずに、磁場増加に伴う発光強度を直接測定した後にコンピューターを用いた移動平均化によるベースライン処理によって、 F 中心発光の Porret-Lüty 効果の中から hf 信号を抽出する方法を確立した。測定時間の短縮により hf 信号の試料と磁場に対する緻密な角度依存性の測定が可能になった。この方法により新たに見いだされた信号は、その角度依存性から RES の IV, VIII 及び IX 殻の hf 信号と同定され、それらから得られた等方的 hf 定数と Romanov らによる hf 定数から、RES の電子構造を 2 s-like 状態と推定した。

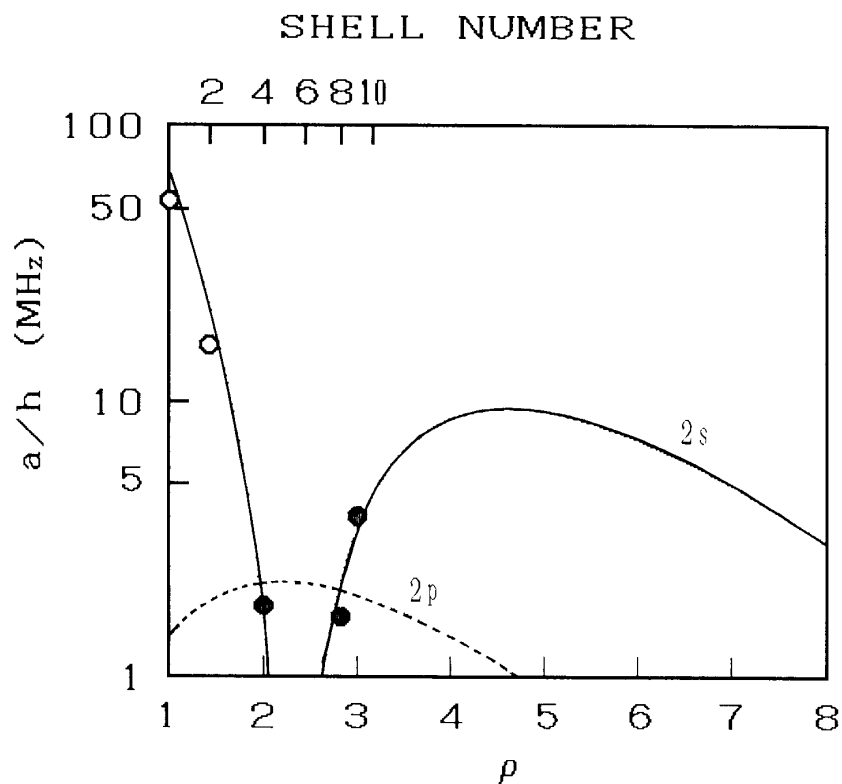


図7 RES の等方的 hf 定数 (a/h) の格子パラメーター (ρ) 依存性。
 黒丸は、我々の得た RES の等方的 hf 定数を示す。白丸は、Romanov らによる KCl の ODESER のアイソトープ効果の測定による RES の I 及び II 殻の hf 定数を示す。実線は、adjustable parameter $\eta=0.433$ を用いた 2 s-like 状態の波動関数を、破線は $\eta=0.459$ を用いた 2 p-like 状態の波動関数をそれぞれ示す。

参考文献

- 1) C. P. Poole, Jr.: *Electron Spin Resonance* (Wiley-Interscience, New York, 1983) 2nd ed., Chap. 14H, p. 684.
- 2) A. Mezger and C. Jaccard: *Phys. Lett. A* **79** (1980) 118.
- 3) A. Miehlisch: *Z. Phys.* **176** (1968) 168.
- 4) F. Porret and F. Lüty: *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 843.
- 5) N. Akiyama, S. Tahara, and H. Ohkura: *Bull. Okayama Univ. Science A* **26** (1991) 79.
- 6) N. Akiyama, Y. Mori, H. Hanzawa, and H. Ohkura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2268.
- 7) N. Akiyama and H. Ohkura: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3232.
- 8) J. J. Markham, R. T. Platt, and I. L. Mador: *Phys. Rev.* **92** (1953) 597.
- 9) F. Lüty: *Halbleiterprobleme*, Vol. VI, F. Vieweg, Braunschweig (1961) p. 238.
- 10) C. Jaccard and M. Ecabert: *Phys. Status Solidi B* **87** (1978) 497.
- 11) N. Akiyama et al.: to be published.
- 12) M. F. Deigen, M. A. Ruban, S. S. Ishchenko, and N. P. Baran: *Sov. Phys.-JETP* **24** (1967) 676.
- 13) C. Jaccard, Y. Ruedin, M. Aegerter, and P. A. Schnegg: *Phys. Stat. Solidi B* **50** (1972) 187.
- 14) N. G. Romanov, Yu. P. Veshchunov, V. A. Vetrov, and P. G. Baranov: *Phys. Stat. Solidi B* **110** (1982) 89.

Optical Detection of the Hyperfine Structure of F Center by Monitoring the Magnetic Field Dependence of Luminescence

Norio AKIYAMA and Shigeyuki TAHARA*

Department of Electronic Engineering,

**Graduate School of Electronic Engineering,*

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700, Japan

(Received September 30, 1991)

Without microwave and rf field, we have optically detected the hyperfine (hf) signal of F centers in KCl at 4 K in a magnetic field range below 3.1 kOe. The hf signals were observed by the magnetic field dependence of F center luminescence. The angle dependence of hf signals was observed precisely for the first time. We determined the hf constant of Cl nuclei at the fourth and eighth shells, and K nucleus at ninth shell for the relaxed excited state (RES). They may due to the 2 s-like wave function in the RES of the F center.